

PENGUNAAN FIKOSIANIN SEBAGAI *LIGHT HARVESTING* PADA SEL SURYA NANOPARTIKEL TiO₂ ANATASE¹

Idawati Supu², Akhiruddin Maddu³, Iriani Setyaningsih⁴

Universitas Cokroaminoto Palopo

Institut Pertanian Bogor

idawatisupu@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dibuat film *dye sensitized solar cell* (DSSC) menggunakan film hibrid nanopartikel tatanium oksida (TiO₂)/fikosianin. Sintesis TiO₂ menggunakan metode *sol gel* dari titanium klorida (TiCl₄) sebagai prekursor melalui tahap hidrolisis menggunakan asam sulfat (H₂SO₄). Pola XRD menunjukkan bahwa fase kristal TiO₂ (fase anatase) ketika suhu kalsinasi 800 °C. Berdasarkan hasil XRD dan SEM diperoleh ukuran kristal dan partikel masing-masing 72,09 nm dan 64,99 nm. Pengukuran sifat optik film hibrid TiO₂/fikosianin menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Penambahan fikosianin mampu menambah lebar serapan dari daerah ultraviolet (UV) sampai daerah tampak (visible). Nilai efisiensi yang dihasilkan adalah 1,04%, hal ini mengindikasikan bahwa fikosianin memiliki peranan penting sebagai sensitiser dalam pembuatan sel surya.

Kata kunci: DSSC, TiO₂, Fikosianin, Pemanenan cahaya

PENDAHULUAN

Krisis energi listrik pada era teknologi sekarang ini merupakan salah satu tantangan yang sedang dihadapi sehingga perlu upaya untuk mengembangkan berbagai energi alternatif, khususnya energi terbarukan. Saat ini, teknologi sel surya yang banyak dikembangkan didominasi oleh sel surya berbasis silikon amorf dan kristal namun harga bahan dasar dan biaya produksi yang mahal menjadikan harga jual sel surya di pasaran relatif tinggi (Fahlman, 2002:904-922)

Pengembangan metode-metode sederhana dalam fabrikasi sel surya banyak dilakukan untuk menekan biaya produksi. Oleh sebab itu, mulai dikembangkan *dye sensitiser solar cell* (DSSC) dengan menggunakan bahan organik. Jika dibandingkan dengan fotovoltaik berbasis Silikon (Si), DSSC memiliki keuntungan yaitu tidak sensitif terhadap cacat dalam semikonduktor seperti cacat di dalam struktur Si, mudah terbentuk dan biayanya lebih murah untuk produksi serta lebih memungkinkan terjadinya transfer energi langsung dari foton menjadi energi kimia (Wei, 2010:1103-1113). Salah satu semikonduktor yang sering digunakan adalah TiO₂ (titanium oksida). Hal ini dikarenakan titania relatif murah, banyak dijumpai dan juga tidak beracun (Grätzel, 2003:145–153)

DSSC merupakan sel surya tersensitisasi *dye* dimana proses absorpsi cahaya dan separasi muatan listrik terjadi dalam proses yang terpisah. *Dye* sensitiser menyerap sinar matahari untuk menginduksi reaksi transfer elektron dapat berupa *dye* sintesis dan *dye* alami. *Dye* sintesis seperti *ruthenium complex* telah mencapai efisiensi lebih dari 10%, namun ketersediaan dan harganya yang mahal sehingga diperlukan alternatif lain pengganti *dye* jenis ini misalnya *dye* alami yang diekstrak dari bagian-bagian tumbuhan seperti daun,

¹ Disampaikan pada Seminar Nasional Pendidikan Karakter di Gedung SCC Palopo pada Sabtu, 03 Mei 2014

² Staf Pengajar Universitas Cokroaminoto Palopo

³ Staf Pengajar Institut Pertanian Bogor

⁴ Staf Pengajar Institut Pertanian Bogor

bunga, atau buah. Ekstrak *dye* tumbuhan yang digunakan dalam sistem DSSC berupa ekstrak antosianin, klorofil, karoten, buah mulberry hitam, Cryptophyta, kol merah, fikoeritrin, bunga bougainville, lobak cina merah dan buah pear, serta penggunaan 20 warna alami dari tumbuhan untuk aplikasi DSSC. Selain itu, fikosianin merupakan salah satu dari tiga pigmen (klorofil dan karotenoid) yang mampu menangkap radiasi yang tersedia dari matahari paling efisien (Hall, 1999). Fikosianin berperan sebagai pemanen cahaya (*light harvesting*) karena memiliki gugus $-COOH$ yang dapat digunakan sebagai “*anchoring group*” antara *dye* dan permukaan TiO_2 , serta mengandung beberapa bilangan kromofor dan koefisien absorpsi tinggi di wilayah visible (Kathiravan dan Renganathan, 2009:196–202). Tujuan penelitian ini adalah penggunaan *dye* fikosianin dari mikroalga *Spirulina platensis* sebagai *light harvesting* dalam pembuatan DSSC.

METODE PERCOBAAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanur Nabertherm, Spektroskopi UV-Vis Ocean Optics, XRD (x-ray diffraction-GCM EMMA), SEM (Scanning electron microscope), vortex, freeze dryer, sentrifuge (sentrifuge select a fuge-24), WQM, oven, lux meter, neraca analitik, multimeter digital.

Bahan yang digunakan adalah magnesium sulfat ($MgSO_4$), kalsium klorida ($CaCl_2$), ferrium klorida ($FeCl_3$), ethylene diamine tetra acid (EDTA), urea, zwavelzuur amonium (ZA), $NaHPO_4$, vitamin B12, larutan *buffer* (Na_2HPO_4 dan NaH_2POH_2O), aluminium foil, inokulum kultur *Spirulina pletensis*, aseton, etanol, asetil aseton, substrat TCO (Transparent Conductive Oxide), titanium klorida ($TiCl_4$), asam sulfat (H_2SO_4), asam asetat, polietilen glikol (PEG), kitosan, natrium hidroksida (NaOH) dan karbon konduktif.

Kultivasi dan Pemanenan *Spirulina platensis*

Proses kultivasi diawali dengan persiapan air meliputi penyaringan air laut dan penurunan salinitas air laut menjadi 15 ppt. Kultivasi *Spirulina platensis* dilakukan di dalam ruangan, menggunakan media yang terdiri atas $MgSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, EDTA, Urea, ZA, $NaHPO_4$, Vitamin B12. Pemanenan *Spirulina platensis* dilakukan saat kepadatan sel sudah cukup tinggi (rapat optis kultur $> 0,5$). Fikosianin diekstraksi dari biomassa *Spirulina sp.* menggunakan larutan buffer fosfat 100 mM dengan pH 7. Campuran biomassa dan *buffer* fosfat dengan perbandingan 0.04 gr/1 ml dikocok menggunakan vorteks agar homogen. Selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan minimum 12.000 rpm selama 15 menit pada suhu $10^{\circ}C$. Fikosianin dikeringkan menggunakan freeze dryer pada suhu $-50^{\circ}C$ selama 104 jam. Bentuk akhir berupa serbuk kering.

Pembuatan Semikonduktor TiO_2

Pembuatan bubuk TiO_2 dilakukan dengan metode *sol-gel* menggunakan $TiCl_4$ (Wenbing dan Zeng, 2011:1-6). Pencampuran diawali dengan bahan $TiCl_4$ (1 ml) sebagai prekursor ditambahkan asam sulfat H_2SO_4 (2 ml). Kedua bahan dicampur sambil diaduk selama 30 menit. Penambahan amonia pada campuran dilakukan sampai membentuk gel berwarna putih dengan pH 7 sambil tetap diaduk selama 12 jam sampai homogen. Larutan disaring sampai bebas klorida menggunakan larutan $AgNO_3$ 0,1 M. Endapan putih dikeringkan pada suhu ruang. Selanjutnya dipanaskan pada tanur dengan suhu $800^{\circ}C$. Pelapisan TiO_2 dilakukan dengan metode *casting* pada TCO (tebal ITO: 2 mm). Film TiO_2 dikarakterisasi menggunakan XRD-GCM EMMA dari sudut $2\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$, analisis sifat optik film TiO_2 menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Ocean Optics), dan analisis morfologi permukaan film menggunakan SEM (Scanning electron microscope).

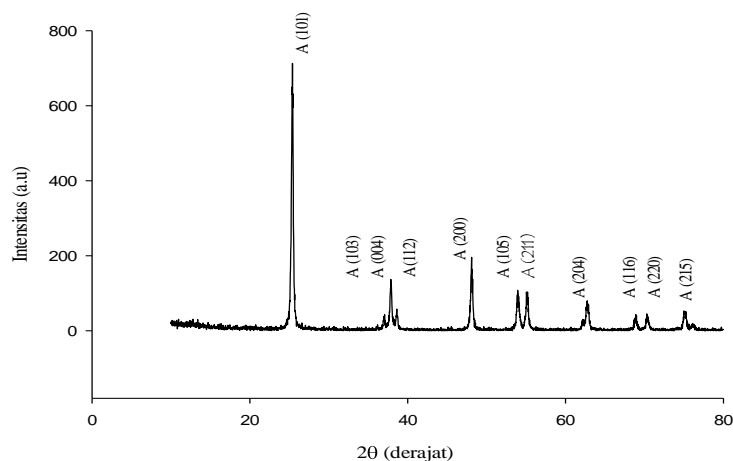
Perakitan Sel Surya Hibrid TiO₂/Fikosianin

Masing-masing bubuk TiO₂ dan fikosianin ditimbang dengan perbandingan 1:1. Bubuk TiO₂ ditetesi dengan asam asetat 3% sekitar 2 ml sambil digerus dengan mortar membentuk koloid. Kemudian ditambahkan bubuk fikosianin dan ditetesi dengan etanol sambil tetap digerus sampai merata. Campuran dilapiskan pada TCO kemudian dikeringkan pada suhu ruang selama 12 jam. Kaca TCO yang lain (sebagai *counter electrode*) pada setengah sisi konduktif dilapisi karbon dengan menggosokkan ujung pensil karbon (Monolith HB) secara merata. Permukaan film TiO₂/fikosianin ditetesi dengan larutan elektrolit polimer PEG/kitosan (perbandingan konsentrasi garam alkali iodida 0,5 M dan I₂ 0,05 M). Perakitan sel surya dilakukan dengan menempelkan kedua kaca (bagian yang dilapisi TiO₂/fikosianin dengan *counter electrode*) secara berhadapan sambil dijepit pada sisi kiri dan kanan, didiamkan beberapa menit sambil sisi luar dibersihkan dari sisa-sisa elektrolit menggunakan tissue yang dibasahi etanol. Pengukuran nilai arus dan tegangan (I-V) dilakukan dengan menggunakan amperemeter digital dalam orde mikroampere serta voltmeter digital dalam orde milivolt. Dari pengukuran diperoleh data rapat arus, tegangan, nilai *fill factor* (FF), dan efisiensi (η) sel surya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola XRD TiO₂

Pola XRD menunjukkan fase yang muncul pada pemanasan 800°C hanya anatase, semua puncak muncul dengan jelas pada sudut difraksi tertentu. Puncak anatase tertinggi pada sudut $2\theta = 25,33^\circ$ yang bersesuaian dengan bidang (101) (JCPDS 21-1272). Pada suhu kalsinasi 800 °C hanya terdapat satu jenis fase yang muncul disebut fase tunggal (*single phase*), karena tidak terdapat puncak difraksi lain (pengotor). Pola XRD TiO₂ disajikan pada gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X pada TiO₂ fase antase (A)

Ukuran kristal dihitung dengan persamaan Debye–Scherrer:

$$\sigma = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

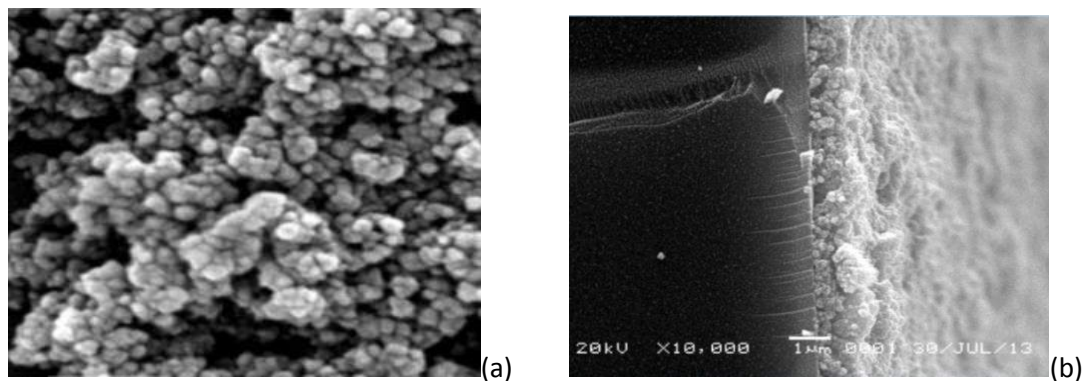
dengan σ adalah ukuran kristal, λ adalah panjang gelombang sumber sinar-X (Cu K α adalah 0,154059). Nilai β yang digunakan adalah setengah nilai puncak difraksi (dalam radian), nilai puncak maksimum disebut FWHM (*full width at half maximum*) dan θ adalah sudut difraksi Bragg.

Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran kristal rata-rata TiO₂ yaitu 72,09 nm. Ukuran kristal TiO₂ dipengaruhi oleh suhu kalsinasi karena adanya proses sintering yaitu peningkatan suhu akibat adanya energi tambahan pada material tersebut berupa energi panas. Energi

panas menyebabkan material-material tersebut memiliki energi lebih untuk memperbesar ukuran kristal (penumbuhan kristal) melalui proses difusi antar partikel-partikel TiO_2 . Suhu kalsinasi yang semakin meningkat akan merubah ikatan interatomik di dalam partikel dan merusak ikatan $-\text{OH}$, sehingga menjadi semakin tumbuh membesar.

Morfologi TiO_2

Bentuk morfologi permukaan dari film TiO_2 dapat diamati pada Gambar 2, menggunakan pembesaran 40.000 kali. Ukuran butir partikel TiO_2 (Gambar 2) adalah 64,99 nm dengan ketebalan sebesar 588,27 nm. Penambahan suhu kalsinasi mencapai 800 °C dapat menyebabkan aglomerasi sehingga partikel-partikel TiO_2 membentuk kesatuan dan menambah ukuran partikel.



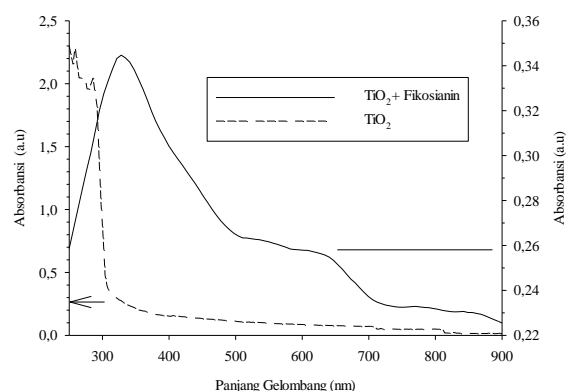
Gambar 2. Foto bentuk permukaan (a) dan ketebalan (b) film TiO_2 (anatase) pada suhu kalsinasi 800 °C

Pada gambar terlihat permukaan yang tidak seragam serta terdapat batas antar butir secara jelas sehingga membentuk pori. Dengan demikian, keberadaan pori tersebut lebih mendukung dalam perakitan sel surya agar lebih banyak *dye* terjerap, semakin besar pula efisiensi yang dihasilkan oleh sel surya.

Sifat Optik Film Hibrid TiO_2 /Fikosanin

Pigmen fikosanin merupakan kelompok pigmen fikobiliprotein yang dipisahkan menjadi dua kelompok utama berdasarkan warnanya. Kelompok pertama adalah fikoeritrin, yaitu pigmen berwarna merah bila terkena cahaya dan memancarkan cahaya pendar berwarna kuning-oranye. Kelompok kedua adalah fikosanin, yaitu pigmen berwarna biru dan memancarkan cahaya pendar merah kuat. Pigmen ini di *Spirulina* berfungsi sebagai pigmen asesoris yang membantu klorofil sebagai penyerap cahaya pada sistem fotosintesis.

Karakteristik penting dari bahan *dye* yang digunakan yaitu mampu menyerap spektrum cahaya yang lebar dan cocok dengan pita energi TiO_2 . Daerah spektrum serapan film TiO_2 dan film hibrid TiO_2 /fikosanin disajikan pada Gambar 3.

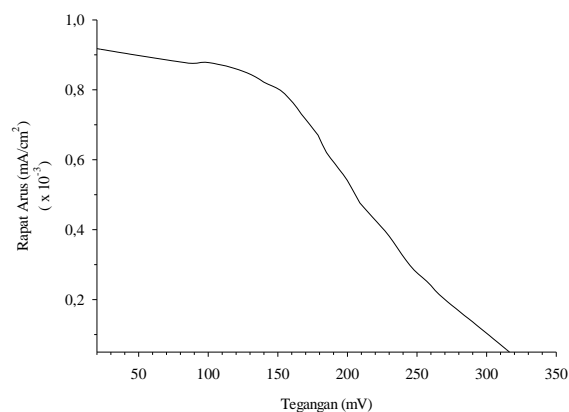


Gambar 3. Daerah spektrum absorpsi film TiO_2 dan film hibrid $\text{TiO}_2/\text{fikosianin}$

Serapan film TiO_2 sekitar 300 nm sedangkan serapan film hibrid $\text{TiO}_2/\text{fikosianin}$ melebar dari 300 nm sampai 700 nm atau hampir meliputi seluruh spektrum tampak. Dengan demikian, pelebaran spektrum serapan film hibrid $\text{TiO}_2/\text{fikosianin}$ sangat dipengaruhi oleh fikosianin. Fikosianin berperan sebagai sensitiser, karena keberadaan fikosianin pada film tersebut mampu berikatan dengan TiO_2 serta diharapkan menyerap lebih banyak jenis cahaya tampak dari matahari yang datang ketika diiluminasi. Semakin banyak cahaya yang terserap sehingga semakin banyak pula elektron yang di transfer dari level LUMO ke pita konduksi TiO_2 . Hal ini menyebabkan kuantitas transfer elektron makin meningkat sehingga efisiensi sel surya yang dihasilkan juga semakin meningkat. Luas daerah spektrum absorpsi yang semakin meningkat mengindikasikan bahwa semakin baik untuk aplikasi sel surya.

Karakteristik Sel Surya

Performa sel surya ditentukan dari parameter-parameter sel surya yang diperoleh melalui karakterisasi arus–tegangan (I-V). Tabel 1 menunjukkan karakteristik I-V ketika sel diiluminasi di bawah sinar matahari langsung dengan intensitas 120 Watt/m^2 pada masing-masing sel. Dari sel yang terukur diperoleh nilai tegangan *open-circuit* (V_{oc}) dan rapat arus (J_{sc}) film TiO_2 .



Gambar 4. Karakterisasi I-V pada sel film $\text{TiO}_2/\text{fikosianin}$

Tabel 1. Nilai performa sel surya

Suhu kalsinasi (°C)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	I_{maks} (mA)	V_{maks} (mV)	P_{maks} (mW)	<i>Fill factor</i>	Efisiensi (%)
800	$8,90 \times 10^{-4}$	320	$8,10 \times 10^{-4}$	154,1	0,13	0,64	1,04

Kurva yang dihasilkan mendekati bentuk ideal dari karakteristik arus tegangan sel surya. Nilai *fill factor* yang semakin mendekati nilai 1 menunjukkan sel surya semakin ideal. Arus listrik yang dihasilkan masih rendah yaitu dalam skala mikro dan tegangan dalam skala mili volt. Nilai keluaran sel dipengaruhi banyak faktor, misalnya faktor stabilitas *dye* yang digunakan yaitu *dye* mudah terdegradasi sehingga mengurangi kinerja dalam proses transfer elektron. Faktor proses redoks pada elektrolit yaitu terdapat kebocoran elektrolit sehingga proses pertukaran elektron tidak mampu mengimbangi pengisian kekosongan muatan pada fikosianin yang berlangsung secara siklik. Faktor lain misalnya molekul *dye* yang terjerap ke partikel TiO_2 relatif masih sedikit sehingga jumlah elektron yang terakumulasi lebih sedikit pula, dengan demikian beda potensial yang terukur antara kedua ujung elektroda akan semakin kecil.

Jarak antara level LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dan level pita konduksi TiO_2 merupakan faktor penting dalam menentukan rapat arus (J_{sc}). Energi celah yang semakin besar menandakan bahwa jarak antara pita konduksi dan level LUMO juga semakin besar. Level energi LUMO harus lebih negatif yang bersesuaian dengan pita konduksi TiO_2 . Masalah agregasi dan posisi energi yang tidak sesuai pada level LUMO fikosianin yang terlalu rendah, sehingga proses terjadinya transfer elektron ke pita konduksi TiO_2 yang sangat jauh. Hal ini menyebabkan pengumpulan elektron sulit terjadi dari proses transfer elektron sehingga rapat arus yang dihasilkan menjadi lebih kecil. Rapat arus yang kecil menyebabkan efisiensi yang dihasilkan pada DSSC juga menjadi kecil.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Spektrum absorpsi TiO_2 yang berada pada daerah UV dapat ditingkatkan dengan penambahan fikosianin sehingga mampu mencapai daerah visible. *Dye* fikosianin dapat digunakan sebagai sensitiser pada sel surya. Nilai energi celah fikosianin yang bersesuaian dengan TiO_2 sangat mendukung dalam proses transfer elektron. Namun performa sel surya yang dihasilkan belum optimum.

Saran

Pengukuran performa dari DSSC melibatkan beberapa komponen yang sangat kompleks sehingga perlu diteliti lebih lanjut optimasi elektrolit dan kajian lebih jauh tentang fikosianin serta interaksinya dengan TiO_2 . Selain itu, proses pengadukan TiO_2 dapat dilakukan pada autoclave reaktor hydrothermal sehingga suhu lebih terkontrol (vakum).

DAFTAR PUSTAKA

- A. B. Doust, K.E. Wilk, P.M.G. Curmi and G.D. Scholes, *J. Photochem and Photobiol A: Chemist.*, **184** (2006) 1–17
- A. Kathiravan, M. Chandramohan, R. Renganathan and S. Sekar, *Spectrochim Acta Part A.*, **72** (2009) 496–501
- A. Kathiravan and R. Renganathan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **335** (2009) 196–202
- A. Maddu, M. Zuhri and Irmansyah, *Makara Teknol.*, **11** (2007) 78-84
- D.O. Hall and K.K. Rao, *Photosynthesis* Sixth Edition, United Kingdom at the University Press, Cambridge (1999)
- D. Wei, *Int. J. Molecular Sci.*, **11** (2010) 1103-1113
- E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama and O. Kurita, *Sol. energy.*, **81** (2007) 512–516
- G. Calogero, G.D. Marco, S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, A.D. Carlo and C.A. Bignozzi, *Int. J. Mol Sci.*, **11**(2010) 254-267
- H. Chang and Y.J. Lo, *J. Sol. Energy.*, **84** (2010) 1833–1837
- H. Zhou, L. Wu, Y. Gao and T. Ma, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **219** (2011) 188-194
- L. Wenbing and T. Zeng, *Plos One.*, **6** (2011) 1-6
- M. Fahlman and W.R. Salaneck, *J. Surface. Sci.*, **500** (2002) 904-922
- M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol.*, **4** (2003) 145–153
- M. Mabrouki, A. Oueriagli, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, S. Hotchandani and R.M. Leblanc, *Phys. Stat. Sol.*, **191** (2002) 345–354
- N.j. Cherepy, G.P.Smestad, M. Gratzel and J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **101** (1997) 9342-9351
- P. Ó Carra and C. Ó Heocha. *Algal Biliproteins and Phycobilins*, T.W. Goodwin, editor. *Biochem Plant Pigments*, Academic press inc, London (1976)
- Q. Dai and J. Rabani, *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **148** (2002) 17–24
- R.T. Lorenz, *Arch. Microbiol.*, **120** (1998) 155-159